

## BREVET D'INVENTION

P. V. n° 54.817

N° 1.471.976

Classification internationale : B 01 j // H 01 I

Procédé pour déposer épitaxialement une substance semi-conductrice cristallisant dans le réseau du diamant ou dans celui de la blende.

Société dite : SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 24 mars 1966, à 15<sup>h</sup> 14<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 23 janvier 1967.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 9 du 3 mars 1967.)

(*Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 30 mars 1965, sous le n° S 96.266, au nom de la demanderesse.*)

On sait que l'on désigne par épitaxie une croissance orientée de couches monocristallines sur des substrats monocristallins, la substance formant les couches étant déposée sur le substrat, par exemple à partir de la phase gazeuse, et y cristallisant à l'état orienté, en raison des forces directrices, que le réseau cristallin du substrat exerce sur la substance déposée à l'état atomique; dans les méthodes connues de fabrication par épitaxie des composants à semi-conducteurs, le substrat est constitué par la même substance monocristalline qui est déposée à partir de la phase gazeuse. On sait que l'action des forces directrices nécessite le recours à des températures assez élevées, par lesquelles le substrat peut être éventuellement chauffé très peu en dessous de son point de fusion. Cette température élevée est aussi souvent utilisée en même temps pour libérer la substance à déposer, d'un composé chimique gazeux approprié — généralement un composé ne contenant, en plus de l'élément à déposer, qu'un élément halogène et/ou de l'hydrogène. Cependant, même dans les cas où la substance à déposer est déjà présente à l'état de vapeur, il est nécessaire de chauffer le substrat, ce qui peut être effectué, comme on le sait, de différentes façons.

L'épitaxie est utilisée surtout dans la technique des semi-conducteurs, pour fabriquer des corps semi-conducteurs destinés à constituer des dispositifs à semi-conducteurs, notamment des composants à semi-conducteurs. On a besoin pour cela d'un monocristal de semi-conducteur, qui est constitué par la même substance que celle qui doit être déposée à partir de la phase gazeuse. On a trouvé qu'il était possible de faire croître une substance de façon monocristalline sur un substrat d'une autre substance, dans le cas seulement où elles présentent des réseaux cristallins de structures voisines, comme c'est le cas par exemple pour le silicium et le germanium, en faisant tout d'abord se déposer la substance constituant le substrat, en y ajoutant des proportions progressivement

croissantes de l'autre substance, pour finir par déposer seulement cette autre substance. Un procédé de ce genre donne lieu bien entendu à des jonctions très progressives d'une substance dans l'autre, ce qui n'est pas toujours souhaité dans la technique des semi-conducteurs, où l'on s'efforce souvent d'obtenir des zones extrêmement minces. D'autre part, la partie du corps obtenu finalement par épitaxie, qui est formée par le substrat, ne doit souvent jouer, du point de vue électrique qu'un rôle secondaire, ou même aucun rôle, si bien qu'il serait souhaitable de disposer d'un substrat susceptible d'être fabriqué séparément, et éventuellement aussi à moindre frais que les coûteux monocristaux semi-conducteurs. Il serait enfin souhaitable qu'un substrat de ce genre permette le dépôt monocristallin d'une substance semi-conductrice sans formation de la jonction progressive décrite ci-dessus.

La présente invention concerne un procédé pour déposer épitaxialement une substance semi-conductrice, cristallisant dans le réseau du diamant ou dans celui de la blende, caractérisé par l'emploi d'un substrat monocristallin, cristallisant dans la structure du spinelle.

Des recherches expérimentales, et des considérations théoriques, ont conduit au résultat suivant : les substances semi-conductrices cristallisant dans le réseau du diamant ou dans celui de la blende peuvent être généralement déposées de façon directe sur un substrat formé par un spinelle et suffisamment exempt de défauts — et cela dans des conditions analogues à celles du dépôt sur un substrat constitué par la même substance semi-conductrice. A l'expression « suffisamment exempt de défauts » il faut donner le même sens que dans le cas de l'épitaxie pratiquée jusqu'à présent. Cette expression désigne une surface monocristalline, convenablement préparée, du spinelle considéré pour l'opération de dépôt, et elle correspond donc aussi à une stabilité thermique et chimique suffisante.

7 210 113 7

Prix du fascicule : 2 francs

On va donner ci-après des exemples de mise en œuvre du procédé selon la présente invention, relatifs essentiellement à l'épitaxie du silicium, compte tenu de l'importance de cette dernière pour l'industrie des semi-conducteurs. Il convient cependant de remarquer à ce propos que les particularités mentionnées ci-après, tout au moins dans la mesure où elles concernent la nature et le traitement des substrats, peuvent être transposées sans modification à l'épitaxie du germanium et à celle des autres semi-conducteurs cristallisant dans le réseau du diamant ou dans celui de la blende, tels que par exemple certains composés du type  $A^m B^r$  (par exemple GaAs), ou certains composés du type  $A^x B^x$  (par exemple CdS).

Des exemples des spinelles présentant une stabilité thermique et chimique suffisante sont  $MgO.Al_2O_3$ ,  $MgO.Cr_2O_3$  et  $MnO.Fe_2O_3$ , ainsi que les spinelles d'aluminium  $ZnO.Al_2O_3$ ,  $FeO.Al_2O_3$ ,  $MnO.Al_2O_3$ , et les ferrites-spinelles  $FeO.Fe_2O_3$ ,  $MgO.Fe_2O_3$ . Ils doivent être à l'état monocristallin. On peut préparer des monocristaux de spinelles ayant la pureté nécessaire, à partir d'oxydes de pureté correspondante, par le procédé de Verneuil. Il est également possible de recourir à la fusion de zone sans creuset; dans le cas où il s'agit d'un spinelle non conducteur à température élevée, on emploie alors avantageusement, comme source de chaleur pour réaliser la zone fondu, un anneau de chauffage, notamment en graphite, qui peut être déplacé axialement, dans le champ d'une bobine d'induction, contre une tige, qui est constituée par les oxydes frittés, et dans laquelle une zone doit être fondu. Comme autre possibilité pour préparer des spinelles monocrastallins, on peut encore envisager dans des cas spéciaux le procédé connu sous le nom de « procédé hydro-thermique » (voir par exemple les Applied Physics Letters, 4N. 5 du 1-3-1964, pages 89 et 90).

A titre d'exemple, on a décrit ci-dessous et illustré schématiquement au dessin annexé plusieurs modes d'exécution du procédé suivant l'invention.

Dans un exemple typique de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on utilise une pastille monocrastalline de  $MgO.Al_2O_3$ , dont la surface a été polie mécaniquement (granulométrie de l'abrasif utilisé en dernier :  $0,25 \mu$ ), ladite pastille étant chauffée à  $1200^{\circ}C$  dans un courant d'hydrogène (pendant environ 2 heures), pour enlever la couche superficielle endommagée. Il se produit alors une sorte de décapage en phase gazeuse. La pastille polie mécaniquement peut être aussi décapée au préalable avec une masse fondu de  $K_2SO_4$  ou de borax, ce qui permet de réduire le traitement à haute température à une durée de 15 à 30 minutes.

La composition chimique du substrat monocrastallin n'a pas besoin de correspondre de façon précise à la formule stoechiométrique du spinelle corres-

pondant. En ce qui concerne la pureté, on exige cependant tout au moins dans la plupart des cas, l'absence de substances de dopage, donc en particulier d'éléments libres des colonnes III et V de la Classification périodique. Il faut tenir compte de cette exigence surtout dans le cas des spinelles contenant  $Al_2O_3$  (le composé  $Al_2O_3$  n'est par contre que peu gênant — si tant est qu'il le soit). Le choix de la surface de dépôt (surface de dépôt principale) est régi par les mêmes points de vue que pour le dépôt de silicium ou de germanium. On donne la préférence à des couches épitaxiales correspondants à des indices de Miller de faibles valeurs. Comme surface de dépôt du substrat on peut utiliser par exemple une face 111 ou une face 100 du spinelle. Le dépôt épitaxial a lieu par ailleurs en principe de la même façon que l'épitaxie lorsque l'on utilise un substrat constitué par une substance identique à celle déposée. Il en va de même pour l'appareillage utilisé, dont une forme de réalisation a donc pu être illustrée sur la figure 1 en étant réduite à l'essentiel. Les pastilles 1 servant de substrats, et constituées par du  $Al_2O_3.MgO$  monocristallin, reposent, dans un récipient réactionnel en quartz 3, sur une table 2, en carbone recouvert de SiC, et susceptible d'être chauffée par le passage direct d'un courant électrique. Ce récipient réactionnel est pourvu d'un dispositif 4 pour amener le gaz de traitement, et d'un dispositif 5 pour l'évacuer. Le chauffage de la table en carbone 2 est produit par le passage direct du courant électrique qui est délivré par une source de courant 6.

On fait tout d'abord passer de l'hydrogène pur sur les substrats 1, et l'on règle le courant qui traverse la table de carbone 2 de manière que lesdits substrats soient portés à une température voisine de  $1200^{\circ}C$ . Lorsqu'a eu lieu le traitement à haute température, dans le courant d'hydrogène, ce dernier est remplacé par le gaz réactionnel proprement dit. Si l'on utilise par exemple un gaz réactionnel constitué par du  $SiCl_4$  et de l'hydrogène, il est recommandé d'utiliser une température de dépôt voisine de  $1100^{\circ}C$ , et un rapport moléculaire  $SiCl_4/H_2$  voisin de 0,005. A l'endroit de la réaction, on ajuste la vitesse d'écoulement à environ  $30 \text{ cm}/\text{minute}$  et la vitesse de dépôt à environ  $0,5 \mu/\text{minute}$ . Dans ces conditions, on obtient des couches monocrastallines parfaites de silicium, on obtient des couches monocrastallines parfaites de silicium, présentant une jonction abrupte avec le substrat. Elles peuvent être obtenues avec ou sans substances de dopage, selon que l'on opère avec un gaz réactionnel contenant ou ne contenant pas une substance de dopage — dans l'hypothèse, mentionnée ci-dessus, où le substrat est pur.

Le mode d'exécution décrit ci-dessus à titre d'exemple comporte des conditions avantageuses,

mais en aucune façon nécessaires, que l'homme de l'art peut utiliser ou modifier selon ses expériences. Il est seulement recommandé que les conditions mentionnées ci-dessus, relativement à la qualité de la surface, et au traitement préalable des substrats, soient satisfaites le mieux possible.

Le dépôt est effectué, de préférence, mais non nécessairement, au moyen d'un gaz réactionnel. Il est également possible d'utiliser la substance à déposer à l'état de vapeur, c'est-à-dire de réaliser les couches monocristallines par une opération de dépôt par évaporation. On peut enfin procéder au dépôt épitaxial en recourant à une réaction de transport; grâce à un gradient de température dans un gaz actif approprié, on provoque une diffusion entre les substrats et une matière qui cède la substance à déposer au gaz actif, ainsi qu'une diffusion de sens inverse, ayant pour effet que la substance à déposer, passée dans la phase gazeuse, se dépose sur lesdits substrats, tandis que la matière mentionnée régénère le gaz.

La figure 2 représente un corps semi-conducteur réalisé par le procédé selon la présente invention, et constitué par une succession de trois couches, à conductivités respectives des types n-p-n ou p-n-p. Le substrat désigné par 7 est constitué par un spinelle monocristallin; les couches déposées sont désignées par 8, 9 et 10. Ces couches peuvent être traitées ensuite de la manière usuelle connue, par exemple par un procédé de décapage, qui augmente la surface libre des couches internes 8 et 9, afin de pouvoir y fixer des électrodes sans couche d'arrêt.

Le procédé selon la présente invention est également intéressant en particulier pour la fabrication de circuits intégrés, car les structures nécessaires pour ces dispositifs à semi-conducteurs peuvent être réalisées sans difficulté dans les couches semi-conductrices déposées par ce procédé. C'est ainsi que l'on peut utiliser par exemple des entailles, réalisées par corrosion, et s'étendant jusqu'au substrat, pour isoler électriquement différentes zones des couches semi-conductrices déposées; de même on peut utiliser des zones continues, du type de conductivité opposé, qui ont été réalisées par diffusion, pour créer un isolement électrique à l'intérieur de la couche semi-conductrice déposée. Parallèlement à la surface du substrat, il est également possible de produire des propriétés différentes, aussi bien par le dépôt épitaxial que par une diffusion ultérieure. C'est ainsi qu'il est possible, comme on le demande souvent, de réaliser tout d'abord une couche semi-conductrice à résistance ohmique extrêmement élevée, puis, sur celle-ci, une couche à résistance ohmique extrêmement faible, ou bien l'inverse. La figure 3 représente une forme de réalisation simple d'un circuit intégré, qui a été fabriqué par le procédé selon la présente invention. Sur un support 11, constitué par

un spinelle monocristallin, on a réalisé un transistor 12 et une diode 13 dans une même couche de silicium 14, déposée par épitaxie. Pour séparer les deux dispositifs, on a créé une zone 15 du type de conductivité opposé, qui s'étend jusqu'au substrat, et qui isole les deux dispositifs l'un de l'autre. Dans la zone 16 de la couche déposée initialement, qui est destinée à la formation de la diode 13, on a réalisé par diffusion une zone 17 du type de conductivité opposé, qui constitue, avec ladite zone 16, la diode, à l'exception de ses contacts électriques. Dans la zone 18 de la couche déposée initialement, qui est destinée à la formation du transistor 12, on a fait également pénétrer par diffusion une zone 19 du type de conductivité opposé, constituant la base du transistor, et, dans cette zone 19, une zone 20 du même type de conductivité que la zone 18, et constituant l'émetteur du transistor, dont le collecteur est constitué par ladite zone 18. Toutes ces zones sont pourvues chacune d'une électrode 21, qui établit un contact sans couche d'arrêt. Les autres faces du corps semi-conducteur sont recouvertes par une couche 22 de silice, qui peut servir de support pour des pistes conductrices, non représentées, et servant à établir les autres contacts.

Pour fabriquer des structures de ce type ou des structures analogues, on a essayé d'utiliser comme substrat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monocristallin. Comme l'ont montré ces essais, l'épitaxie utilisant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme substrat est beaucoup moins sûre que le procédé selon la présente invention qui, en plus d'autres avantages, procure la possibilité d'utiliser une très grande variété de substrats différents, présentant des propriétés physiques et chimiques largement différentes, sans que la qualité élevée des couches déposées épitaxialement en souffre notablement.

#### RÉSUMÉ

1° Procédé pour déposer épitaxialement une substance semi-conductrice, cristallisant dans le réseau du diamant ou dans celui de la blende, caractérisé par l'emploi d'un substrat monocristallin, cristallisant dans la structure du spinelle.

2° Modes d'exécution du procédé suivant 1°, caractérisés par les points suivants, appliqués isolément ou en leurs diverses combinaisons :

a. On utilise un substrat réalisé par le procédé de Verneuil;

b. On utilise un substrat réalisé par fusion de zone sans creuset;

c. On utilise comme substrat l'un au moins des spinelles :

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

d. On utilise comme surface de dépôt une surface plane d'un corps, en particulier en forme de pastille, constitué par un spinelle, ladite surface plane ayant été préparée par polissage et/ou décapage;

e. On décape le substrat, constitué en particulier par du  $MgO \cdot Al_2O_3$ , avec du pyrophosphate de potassium et/ou du borax;

f. Avant le dépôt, on porte les substrats à une température élevée dans un courant d'hydrogène;

g. On utilise comme surface de dépôt une face cristalline du substrat correspondant à des indices de Miller de faibles valeurs, par exemple une face 111 ou une phase 100 du substrat.

3° Dispositif à semi-conducteurs, en particulier circuit intégré, caractérisé par le fait que les parties actives de ce dispositif ont été réalisées par croissance sur un spinelle monocrystallin.

Société dite :

SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

Cabinet

DE CARSALADE DU PONT, A. LOURIÉ et W. FLECHNER

Fig.1

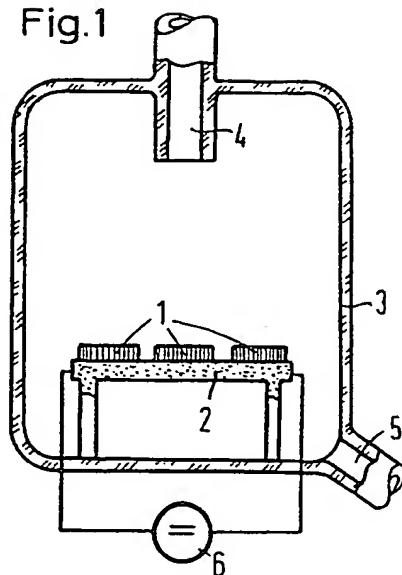


Fig. 2

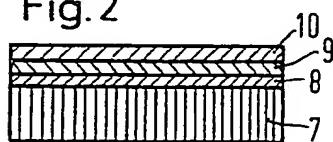


Fig. 3

